

SÉRIE A, N° 2089

N° D'ORDRE :

2956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN CUEILLERON

Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BORE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 septembre 1944 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL..... *Président.*

RIBAUD.....

A. CHRÉTIEN..... } *Examineurs.*

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

1944

SÉRIE A, N° 2089

N° D'ORDRE :

2956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN CUEILLERON

Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BORE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 septembre 1944 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL..... *Président.*

RIBAUD..... }
A. CHRÉTIEN..... } *Examineurs.*

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

1944

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. P. MONTEL.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ....	T Zoologie.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
P. MONTEL.....	T Théorie des fonctions.	VALIRON.....	T Calcul différentiel et intégral.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
G. JULIA.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.
A. DENJOY.....	T Géométrie supérieure.	G. DARMOIS.....	T Mathématiques générales.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
G. BRUHAT.....	T Physique.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
A. DEBIERNE.....	T Electronique et Radio-activité.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
L. DUNOYER.....	T Chimie-Physique.	PLANTEFOL.....	Botanique.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	CABANNES.....	T Recherches physiques.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	GRASSE.....	T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	PRÉVOST.....	Chimie organique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHAUDRON.....	Chimie.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	WYART.....	Minéralogie.
H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	Zoologie.
F. FOCH.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	MANGENOT.....	Biologie végétale (P.C.B.).
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.	P. AUGER.....	Physique.
De BROGLIE.....	T Théories physiques.	MONNIER.....	Physiologie générale.
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	PIVETEAU.....	Géologie.
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	ROCARD.....	Physique.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
GARNIER.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	SCHAEFFER.....	T Physiologie générale.
PÉRES.....	T Mécanique rationnelle.	LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	LERAY.....	Mécanique théorique des fluides.
TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.	FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).	COULOMB.....	T Physique du Globe.
G. RIBAUD.....	T Hautes températures.	M ^{lle} COUSIN.....	Biologie animale (P. C. B.).
CHAZY.....	T Mécanique analytique.	A. CHRÉTIEN.....	Analyse et mesures chimiques.
GAULT.....	T Chimie (P. C. B.).	P. DRACH.....	Zoologie. Evolution des êtres organisés.
CROZE.....	T Physique théorique et Physique céleste.		
DUPONT.....	T Théories chimiques.		

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR L. HACKSPILL

Membre de l'Institut

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BORE

Par JEAN CUEILLERON

AVANT-PROPOS

Je prie mon Maître M. Hackspill, membre de l'Institut, de bien vouloir accepter l'expression de mon affectueuse reconnaissance et de mon respectueux attachement. Ce travail, dont il m'a fixé le sujet, a été effectué dans son laboratoire de la Sorbonne où il m'a accueilli. Ce n'est que grâce à ses conseils si précieux et à ses encouragements si indulgents que j'ai pu mener à bien cette étude. Il m'a de plus causé, voici près d'un an, une très grande joie en me faisant l'honneur de me prendre pour assistant.

Je ne saurais trop remercier M. Jolibois, Membre de l'Institut, de ses conseils si judicieux et du bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner au cours de ce travail.

Que MM. Chrétien, Ribaud et Wyart acceptent l'hommage de ma respectueuse reconnaissance.

A M. Bardet qui a bien voulu m'initier à la technique délicate de la spectrographie et à M. Champetier qui s'est chargé des analyses aux rayons X, j'exprime toute ma gratitude.

Enfin à M. Rohmer sous l'aimable direction duquel j'ai effectué mes premiers essais, j'adresse mes plus sincères amitiés.

Je tiens à remercier le Conseil d'Administration du Centre National de la Recherche Scientifique qui a subventionné mes recherches.

Le but initial du travail exposé dans ce mémoire était la préparation de bore cristallisé à un grand état de pureté. Ce produit s'obtient en suivant la méthode due à Hackspill et Stieber. Elle consiste à réduire le chlorure de bore par l'hydrogène dans un arc à haute fréquence (6). Nous avons appliqué cette méthode au fluorure, au chlorure et au bromure de bore et avons, chemin faisant, étudié quelques propriétés des divers produits rencontrés au cours de notre travail.

Nous exposerons tout d'abord les méthodes utilisées pour préparer les matières premières nécessaires à notre étude : bore amorphe et

halogénures de bore. Une seconde partie donnera le détail du travail effectué sur ces produits, en particulier l'étude de diverses propriétés du bromure de bore, celle de la réduction des halogénures de bore par l'hydrogène et les résultats d'essais effectués pour déterminer le point de fusion du bore.

HISTORIQUE

Le bore ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature ; entrant pour un cent millième dans la composition de l'écorce terrestre il se trouve combiné dans un très grand nombre de minéraux dont les gisements sont localisés en quelques points du globe (Italie, Amérique du Sud, Asie Centrale, Asie Mineure). Parmi les combinaisons les plus importantes ou les plus répandues, il faut citer l'acide borique (dont une partie provient des soffioni), la larderellite, le borax, la borocalcite, la colémanite, la boronatrocalcite, la boracite, les tourmalines.

A l'état de traces le bore est un des éléments les plus répandus. Sa présence a été signalée dans un nombre important de minerais et dans un nombre considérable d'eaux naturelles (sources, lacs, océans). On le trouve aussi, d'après M. Gabriel Bertrand, dans la presque totalité des organismes animaux et végétaux.

Bore amorphe. — Le borax aurait, semble-t-il, été importé d'Asie en Europe au début du Moyen Age. Ce n'est cependant qu'à partir de 1702 que l'on commence à étudier les composés du bore et il faut attendre 1775 avant d'acquérir sur ces produits quelques notions exactes. En 1808 le bore a été isolé pour la première fois simultanément par Davy (3) d'une part et par Gay-Lussac et Thénard (62) d'autre part. Le premier électrolyse l'acide borique alors que les seconds le réduisent par le potassium ; ils obtiennent ainsi du bore très impur. En 1892 Moissan (1) prépare un produit plus pur en réduisant l'anhydride borique par le magnésium. Weintraub (9) en 1909 obtient du bore très pur en réduisant le chlorure de bore par l'hydrogène. En 1929, Andrieux (63) prépare un produit pur par électrolyse d'un mélange d'anhydride borique de magnésie et de fluorure de magnésium.

Bore cristallisé. — On a déjà signalé à diverses reprises l'existence de bore cristallisé. Wohler et Sainte-Claire Deville (64) ont obtenu en réduisant l'anhydride borique ou le chlorure de bore par l'aluminium trois sortes de cristaux qu'ils prirent pour du bore cristallisé (65) :

- des cristaux noirs : « bore adamantin » ;
- des cristaux jaunes considérés comme dérivant des précédents ;
- des cristaux bronzés : « bore graphitoïde ».

Diverses études ont montré par la suite (66) que ces produits sont constitués non pas par du bore mais par des borures et des borocarbures d'aluminium. Ils ont respectivement pour formules : $B_{12}Al$; $B_{48}C_2Al_3$ ou $B_{44}C_2Al_3$. Les propriétés physiques chimiques et cristallines de ces produits ont été très étudiées (67).

On a encore pensé obtenir du bore cristallisé en dissolvant du bore amorphe dans du fluorure de calcium, du fluorure de baryum, de l'aluminium fondu ou du fluoborate de potassium dans de l'aluminium fondu. Les produits ainsi obtenus ont été identifiés avec divers borures (49) (60).

Enfin, en modifiant la méthode de Warth (68), de Parravano et Mazzetti (69) qui consiste à réduire le chlorure de bore par l'hydrogène au contact d'un filament métallique incandescent, Hackspill, Stieber et Hocart (6) ont obtenu du bore cristallisé titrant jusqu'à 99,6 o/o de bore. L'emploi de l'arc haute fréquence permet à ces derniers auteurs de préparer des baguettes de bore n'ayant pas, comme celles de Warth ou de Parravano et Mazzetti, une âme métallique.

De plus il semble (8), bien que l'auteur n'ait pas signalé le fait, que le bore de Weintraub (9) soit cristallisé.

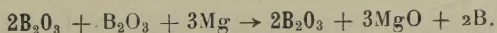
PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

A. — PRÉPARATION DU BORE AMORPHE

Le bore amorphe a été préparé suivant la méthode indiquée par Moissan : réduction de l'anhydride borique par le magnésium (1). Cependant de façon à éviter le plus possible d'introduire du silicium dans le bore, le silicium étant par la suite difficile à éliminer, la réaction est effectuée, non comme l'indique Moissan, dans un creuset de terre, mais dans un creuset de fer. La silice est en effet réduite à haute température par le bore (14).

L'anhydride borique (préparé par déshydratation au rouge d'acide borique) est, après pulvérisation, mélangé avec le tiers de son poids de magnésium en poudre. Ce mélange est porté au four Perrot. Une réaction parfois légèrement explosive se produit :



Les molécules d'anhydride borique en excès ne participent pas à la réaction proprement dite ; elles assurent, à haute température, la protection du bore en empêchant, au moins partiellement, sa combi-

naison avec le magnésium, avec les parois du creuset ainsi qu'avec l'oxygène et l'azote atmosphérique.

Le produit obtenu de la sorte est finement broyé et repris par l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à transformation en une suspension brune bien homogène. Nous avons trouvé qu'il y avait gros avantage à filtrer cette suspension encore bouillante sur un Büchner en verre fritté et à laver sur le filtre, le bore, à l'eau bouillante. On élimine ainsi en une seule opération la presque totalité de l'acide borique ce qui en facilite la récupération et rend moins pénible la suite de la purification du bore.

Le bore impur resté sur le filtre est repris à l'ébullition trois fois par l'acide chlorhydrique puis par la potasse alcoolique à 10 o/o, ensuite par l'acide fluorhydrique à 50 o/o, chaque traitement étant prolongé au moins pendant 24 heures. On traite alors le bore à 60° C par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Après chacune de ces attaques le bore est lavé le plus complètement possible. Une difficulté se présente cependant au cours de ces lavages ; le bore se transforme en particules de plus en plus petites et, vers la fin de la purification, passe au travers des filtres (7). Il faut laisser déposer les suspensions et recueillir le bore par décantation.

Pour terminer, le bore est séché à l'étuve à 110° C (7).

Ainsi préparé le produit contient environ 65 o/o de bore (8). En opérant la réduction de l'anhydride borique par le magnésium à l'abri de l'air et des gaz de chauffe (protection réalisée en plaçant le creuset dans un mélange de carbone et d'oxyde de titane) puis en traitant au four le bore préalablement soumis à la purification indiquée plus haut par 50 fois son poids d'anhydride borique, et en le purifiant à nouveau de façon identique, Moissan a préparé un produit à 99,6 o/o de bore (1), produit qui pour Weintraub ne serait qu'à 86 o/o (9).

Nous n'avons pas personnellement cherché à pousser la purification de ce produit. Un examen spectrographique nous a montré qu'il contenait comme impuretés de l'aluminium, du magnésium, du cuivre, du fer, du silicium et du sodium.

B. — PRÉPARATION DU CHLORURE DE BORE

Nous avons préparé le chlorure de bore par action à 400° C du chlore sur le bore (25) dans un appareil dont le schéma est donné ci-contre (fig. 1).

Le chlore provenant d'une bouteille de chlore liquide est desséché par passage dans de l'acide sulfurique et sur de la paille de fer (12). Il est envoyé sur du bore placé dans une nacelle disposée dans un tube de porcelaine chauffé électriquement.

Le chlorure de bore se condense dans une ampoule refroidie à l'air liquide et communiquant à l'air libre par le robinet 2. Avant de commencer la préparation l'appareil est soigneusement séché : le robinet 1 étant fermé, le robinet 2 est relié à une pompe à vide, cependant que l'ensemble de l'appareil est chauffé à la flamme et que le four est porté à 200°.

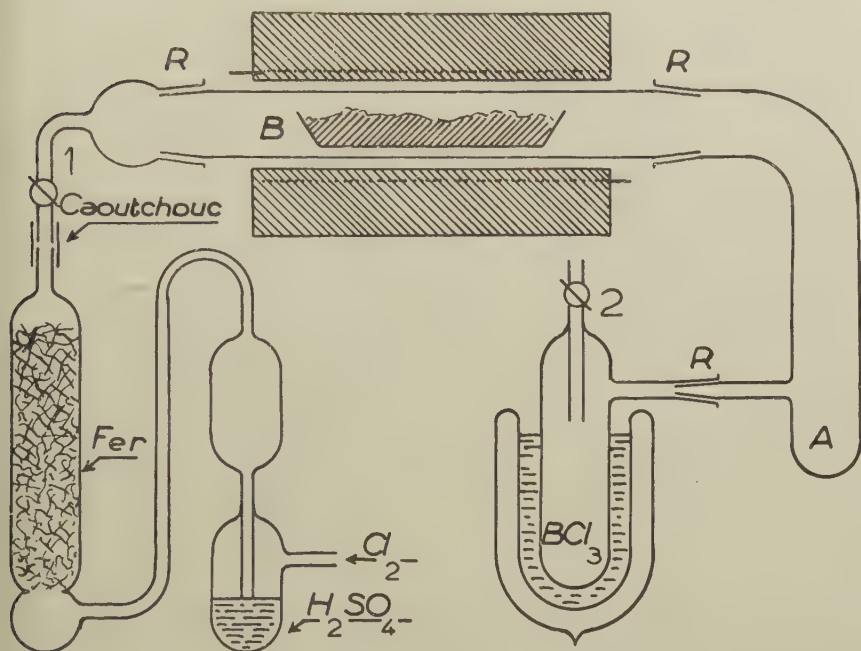


Fig. 1.

Grâce aux rodages R la préparation est rendue continue : remplissage des nacelles et changement de l'ampoule où le chlorure de bore se condense. Cependant un tampon d'acide borique finit toujours au bout d'un certain temps par obstruer l'appareil. Cet acide résulte de l'hydrolyse du chlorure de bore (18).

Au cours de la préparation le tube et les nacelles de porcelaine sont rongés de façon extrêmement rapide (27), ce qui a pour effet d'introduire dans le chlorure de bore des quantités notables de chlorure de silicium. Sans grand succès nous avons essayé d'employer des nacelles de graphite. Ces nacelles ne sont que peu attaquées mais la durée du tube n'est pas augmentée (48 heures de chauffe environ).

Nous avons toujours constaté la condensation dans l'appendice A

d'un liquide bouillant aux environs de 25° . Au spectrographe nous n'avons cependant trouvé aucune différence entre ce produit et celui condensé dans l'ampoule. Nous supposons que la partie condensée en A est un mélange de chlorure de bore et de chlorure de silicium, riche en tétrachlorure de silicium, ce corps bouillant à 59° (24).

Le chlorure de bore bouillant à 12° doit être conservé en tubes scellés ; les manipulations de ce produit sont rendues pénibles par les fumées très opaques et très irritantes qu'il émet.

Ainsi préparé, le chlorure de bore contient, en plus des impuretés trouvées dans le bore amorphe, un excès de chlore et des chlorures de silicium (27) ; l'excès de chlore est éliminé par agitation avec du mercure (28) ; la décoloration du produit semble complète au bout de trois ou quatre jours de contact. Le produit est ensuite purifié par distillation fractionnée sous vide (27) (29), la purification étant suivie au spectrographe. A une prise d'essai d'environ 5 cm^3 de chlorure de bore placée dans un creuset de platine, on ajoute très lentement et en refroidissant, pour éviter une explosion (18), un volume environ égal d'eau distillée. Le chlorure est hydrolysé instantanément. On chasse l'eau au bain-marie. Le résidu est repris plusieurs fois de suite, au bain-marie par de l'alcool éthylique ou mieux méthylique de façon à éliminer l'acide borique à l'état d'éther borique, et à concentrer les impuretés. Le résidu est enfin examiné au spectrographe. Après 6 à 8 distillations nous obtenons du chlorure de bore exempt de toute impureté décelable dans ces conditions.

C. — PRÉPARATION DU BROMURE DE BORE

Le bromure de bore a été préparé par action à 700° du brome sur le bore (10) dans un appareil dont le schéma est donné ci-dessous (fig. 2). Le bore amorphe, transformé en pastilles, repose sur des tubes de silice S. Le four est un tube de porcelaine coiffé à ses extrémités d'embouts rodés R en Pyrex ; il est chauffé par une résistance de nichrome.

Cette préparation est infiniment plus délicate que celle du chlorure de bore à cause de la très grande affinité du bromure de bore pour l'eau (11). Avant de l'entreprendre, il faut donc dessécher avec le maximum de soins tout l'appareil. On obtient un séchage suffisant en faisant arriver par A un lent courant d'hydrogène sec (30), cependant que le four est porté à 500° ou 600° et que l'ensemble de l'appareil est chauffé à la flamme. On fait ensuite, grâce au jeu des robinets 1 et 2, le vide dans l'appareil, puis on le remplit à nouveau d'hydrogène sec. Ce cycle est décrit plusieurs fois.

L'appareil séché, on y fait le vide par 2 (1 étant fermé). Du brome, préalablement séché sur du chlorure de calcium puis distillé, est

introduit par la tubulure A dans le ballon B. On scelle en A et on ouvre le robinet 1 de façon à envoyer sur le bore un lent courant de

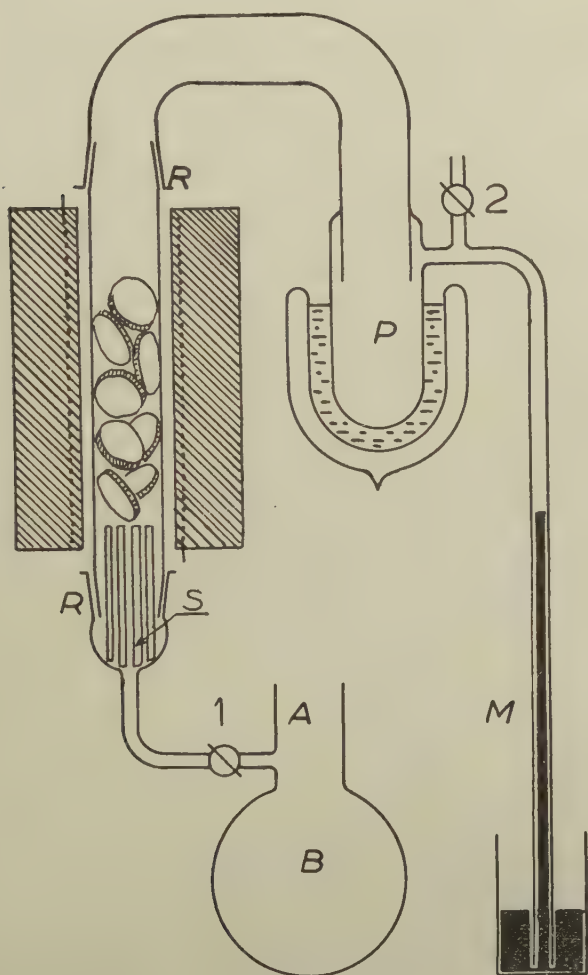


Fig. 2.

brome. Ce courant doit être assez lent (son débit est réglé par le degré de vide maintenu dans l'appareil et par la température du brome) pour que le bromure de bore qui se condense dans le piège à air liquide P ne contienne qu'un faible excès de brome, c'est-à-dire soit légèrement coloré en jaune (13).

Un tube M plongeant dans du mercure empêche toute rentrée d'air dans l'appareil.

Malgré toutes les précautions prises pour éliminer l'humidité et l'emploi de tubes de gros diamètre pour la construction de l'appareil (20 mm.), il y a toujours, par hydrolyse du bromure de bore et attaque assez rapide de la porcelaine, formation, généralement à l'intérieur du four, d'un bouchon d'acide borique. Ceci interrompt la préparation.

La préparation n'est pas facilitée en disposant le four horizontalement et en y introduisant le bore pulvérulent dans des nacelles. Modifié de cette façon, l'appareil ne se bouche plus mais fournit du brome contenant un très gros excès de brome.

En plus des impuretés contenues dans le bore, le bromure de bore ainsi préparé contient un excès de brome, de l'acide bromhydrique et des bromures de silicium (31), ces derniers provenant de l'attaque du tube de porcelaine.

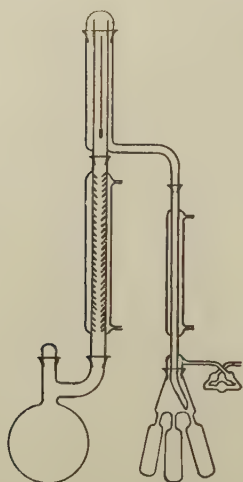


Fig. 3.

Nous éliminons le brome soit en laissant le bromure pendant plusieurs semaines au contact de mercure (2), soit de façon presque instantanée en amorçant par un léger chauffage la réaction du brome sur le mercure. Cette réaction assez violente doit être modérée en refroidissant le ballon où elle s'effectue. On sait que le mercure, même à haute température ne réagit pas sur le bromure de bore (53). Les autres impuretés sont éliminées par distillation fractionnée (31) sous la pression atmosphérique dans un appareil tout en verre, étanche et isolé de l'atmosphère par un tube de Liebig rempli d'acide sulfurique (fig. 3). Comme pour le chlorure de bore ces distillations sont faites étant donnés leur lenteur et leur très faible rendement, sur des quantités de l'ordre du litre. La purification du produit est suivie au spectrographe en opérant comme il vient d'être dit à propos du chlorure de bore. Toutefois l'hydrolyse du bromure de bore, beaucoup plus violente que celle du chlorure, doit être conduite beaucoup plus lentement. Après 6 ou 7 fractionnements nous obtenons un produit pur qui est conservé en tubes scellés (il attaque en effet le liège et grippe les bouchons rodés).

Cette préparation du bromure de bore est beaucoup plus pénible que celle du chlorure : préparation des pastilles de bore, manipulation de quantités importantes de brome, obstruction des appareils

par l'acide borique et surtout fumées particulièrement opaques et absolument irrespirables émises par ce produit.

Pour ces raisons, nous avons essayé, mais sans succès, de préparer le bromure de bore par action du bore bouillant à reflux sur le bore en présence de divers catalyseurs : iode, chlorure de fer ou d'aluminium, iode et tétrachlorure de carbone, la durée de contact dépassant 48 heures.

Moissan (32) ayant signalé l'action au rouge de l'acide iodhydrique sur le chlorure de bore avec formation d'iodure de bore, nous avons mais en vain, essayé de préparer le bromure de bore en faisant réagir l'acide bromhydrique sur le chlorure de bore par passage d'un mélange des vapeurs de ces deux corps dans un tube de porcelaine porté au rouge et rempli de fragments de silice.

Enfin, tant avec le chlorure qu'avec le bromure de bore, nous avons eu à déplorer l'explosion spontanée d'ampoules scellées, explosions dont nous ignorons la cause (8).

D. — PRÉPARATION DU FLUORURE DE BORE

Nous avons préparé le fluorure de bore en suivant la méthode indiquée par Davy (3). Elle consiste à chauffer un mélange d'une partie d'anhydride borique, de deux parties de fluorure de calcium et de douze parties d'acide sulfurique concentré. Ne disposant de vases de platine ni pour effectuer la préparation de l'anhydride borique, ni pour faire celle du fluorure de bore, nous opérons la première dans un creuset de fer et la seconde dans un ballon de Pyrex. Ainsi préparé le gaz contient des quantités importantes de fluorure de silicium. Nous n'avons pas essayé de purifier ce produit puisque, sous la pression atmosphérique, le fluorure de bore bout à -101° (4), alors que le fluorure de silicium se sublime à -90° (5).

En opérant dans du platine, ce qui permet de n'introduire aucune impureté en quantité massive, Moissan (4) préparait du fluorure de bore pur en réfrigérant d'abord les gaz à -80° puis en soumettant à l'action du vide, après solidification, la partie non condensée à -80° .

La température d'ébullition du fluorure de bore et son point critique en rendent impossible la conservation et obligent à préparer ce produit au moment même de son utilisation.

Au cours des préparations qui viennent d'être décrites, rodages et robinets ont été graissés avec un mélange à parties égales de vaseline et de lanoline. Bien qu'attaquée par les halogènes cette graisse nous a donné satisfaction. Le graissage au cours de ces manipula-

tions est rendu délicat par le fait que les halogénures de bore, en pénétrant dans les parties rodées, s'y décomposent avec formation d'acide borique qui soude entre elles les parties mobiles. En particulier le mélange acide sulfurique-acide phosphorique de même que l'acide sulfurique pur sont inutilisables.

DEUXIÈME PARTIE

QUELQUES PROPRIÉTÉS DU BORE ET DE SES COMPOSÉS

A) BORE AMORPHE

Par fusion au chalumeau à hydrogène atomique le bore amorphe cristallise. Le spectre de rayons X de ce produit, bien que très flou, coïncide avec celui du bore cristallisé dont il sera question plus loin. Dans ces conditions, contrairement à notre attente (46) les impuretés du bore ne sont pas éliminées par vaporisation.

Nous réalisons très simplement un chalumeau à hydrogène atomique grâce au dispositif ci-contre : électrodes de tungstène de 1,5 mm. de diamètre, courant continu 110, ou mieux 240 V, 25 à 30 A (l'intensité est réglée par un rhéostat en série avec l'arc) (fig. 4). Le courant alternatif 50 périodes n'est pas utilisable, même avec une étincelle pilote ; cet arc nécessite pour son amorçage une tension alternative très élevée. Après avoir allumé l'hydrogène on amorce l'arc en établissant le contact entre les

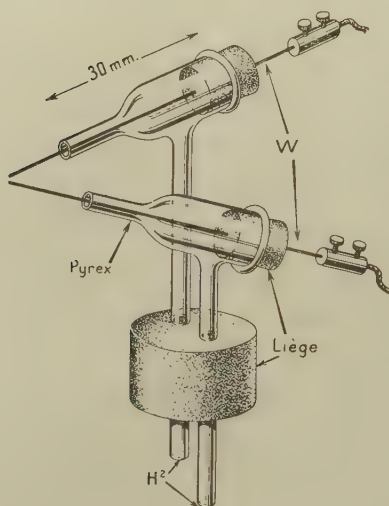


Fig. 4.

électrodes au moyen d'une petite baguette de charbon.

La fusion du bore s'obtient très facilement en approchant le « dard » de la flamme d'une pastille de bore amorphe. Cette pastille repose sur deux ou trois pastilles de bore placées sur une petite plaque de quartz. Le quartz ne catalysant pas la recombinaison de l'hydrogène, fond difficilement à l'hydrogène atomique bien qu'ayant un point de fusion assez bas.

Le mélange de bore avec l'un des corps suivants s'enflamme au choc ou au frottement sans détonner : permanganate de potasse, oxydes de plomb ou de bismuth, nitrate de plomb. Il y a par contre explosion avec l'acide iodique ; Moissan (3 et 2) a signalé un fait analogue avec le peroxyde de plomb. La réduction des composés oxygénés au choc par le bore ne semble pas générale puisque nous n'avons pu faire réagir des mélanges de bore et d'anhydride phosphorique, de bichromate de potasse, de sulfates ferrique ou mercurique, d'anhydride arsénieux, d'oxydes de cuivre ou d'antimoine. Le mélange de bore et d'oxyde d'antimoine s'enflamme très vivement sous l'action de la chaleur.

Au choc le bore ne semble réagir ni sur les sulfures ni sur les halogénures qu'il réduit cependant très facilement à chaud (33) (34).

En passant signalons que l'acide borique est réduit de façon explosive, au choc, par le sodium et le potassium (37).

B) BROMURE DE BORE

La chimie du chlorure de bore est beaucoup plus avancée que celle du bromure. C'est donc surtout ce dernier corps que nous avons étudié.

Le bromure de bore se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, mobile, très dense et fortement réfringent. Nous avons vérifié, bien que les mémoires signalant ceci soient peu anciens, qu'il est soluble dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le benzène et le toluène (15).

Contrairement à ce qui se passe, en particulier, avec le chlorure ou le bromure d'antimoine (35) et le bromure de phosphore (36), les solutions de chlorure ou de bromure de bore dans le brome ne conduisent pas le courant électrique.

Nous avons déterminé le point d'ébullition du bromure de bore dans un appareil inspiré de l'ébullioscope du professeur Swietoslawski (fig. 5). Le thermomètre au 1/10 de degré utilisé pour cette détermination avait un zéro exact et indiquait 99°9 au lieu de 100°05. Sous la pression de 759 mm. de mercure, nous avons lu au point d'ébullition : 91°12. La température corrigée est donc $91,12 \frac{100,05}{99,9} = 91,03$ C avec une erreur que nous estimons ne pas atteindre 0°25.

Ce chiffre semble concorder avec celui donné par Stock et Kuss (13) : 90°1 sous 740 mm. ; il est légèrement supérieur aux chiffres indiqués antérieurement : 90° à 90°6 sous 760 mm. (16).

Le bromure de bore réagit avec explosion sur l'éther et l'alcool.

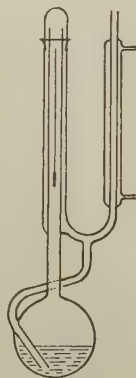
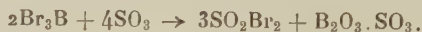


Fig. 5.

Déjà à froid, il semble réagir sur l'anhydride sulfurique, ce dernier se gonflant au contact du bromure. Gustavson (17) a admis à 150° la réaction :



Avec l'acide sulfurique et l'oléum, le bromure de bore réagit très vivement : il semble y avoir déshydratation de ces corps et hydrolyse simultanée du bromure.

Avec le chlorure de soufre, le bromure de bore donne lieu à une réaction exothermique. Il se dégage un gaz bouillant à 10°-12°, réagissant sur l'eau avec la même violence que le chlorure de bore en donnant de l'acide borique, tandis qu'il reste un liquide rouge ayant l'aspect du bromure de soufre.

Par analogie avec les réactions signalées à propos des chlorures d'arsenic et d'antimoine (54), nous écrivons :



Signalons que le bromure réagit sur l'anisol avec dégagement d'un gaz ; nous n'avons pas étudié cette réaction.

Espérant arriver à fixer du magnésium sur le bromure de bore nous avons, mais sans succès, chauffé en tube scellé du magnésium en présence de bromure de bore dissous dans la triéthanolamine. Après 3 heures de chauffe à 120° le magnésium est inaltéré. La réduction du chlorure de bore par le magnésium entre 400° et 900° a déjà été signalée (55).

Le chlorure et le bromure de bore réagissent avec une explosion très violente sur le potassium et le sodium sous l'influence d'un choc très léger ou d'un frottement (37). Le sodium est sans action sur le bromure de bore bouillant, alors que le potassium réagit avec explosion. Ceci n'incite pas à reproduire les essais de Kroll (56) qui signale la réduction des vapeurs de chlorure de bore par passage sur du sodium chauffé à 610° ou de Vournasos (38) qui indique avoir observé la formation de bore, par ébullition à reflux sur du potassium, d'une solution de chlorure ou de bromure de bore dans le toluène.

Nous avons déjà signalé à propos des préparations que le chlorure de bore est sans action au rouge sur l'acide bromhydrique.

Signalons enfin qu'au cours des distillations le bromure de bore se colore légèrement en jaune, coloration qui disparaît au contact de mercure. Nous ne savons s'il faut attribuer ce fait à une hydrolyse due aux traces d'humidité restées dans l'appareil à distiller ou à une légère dissociation dès la température d'ébullition.

C) ÉTUDE DU SYSTÈME BROME-BROMURE DE BORE

On sait que le bore, dont la valence normale est trois, semble avoir dans les borures d'hydrogène (boranes et borènes) une valence égale à quatre (19) et que dans les acides borhydriques complexes sa valence serait cinq (20).

Espérant mettre en évidence un composé du bore et du brome autre que le bromure de bore BBr_3 et dans lequel la valence du bore aurait été différente de trois, nous avons entrepris l'étude cryoscopique du système brome-bromure de bore (70). Nous avons utilisé pour cette étude du brome purifié par deux distillations fractionnées et du bromure de bore pur.

De façon à protéger au cours des mesures cryoscopiques le bromure de bore d'une hydrolyse par l'humidité atmosphérique, nous introduisons dans un tube de pyrex de 20 mm. de diamètre et de 25 cm. de long, bouchant à l'émeri et contenant un thermomètre à alcool, des poids, déterminés approximativement au trébuchet, puis exactement par pesées du tube, du brome puis de bromure de bore. Ce tube n'est ouvert que pendant le temps strictement nécessaire à son remplissage effectué au moyen d'un entonnoir dont la tubulure arrive à 3 cm. du fond.

En plus d'une gêne considérable due aux vapeurs irrespirables de brome et de bromure et surtout aux fumées extrêmement opaques émises par le bromure, on rencontre, au cours de ces mesures, une difficulté expérimentale qu'il est presque impossible de surmonter totalement : protéger le bromure de bore de l'humidité atmosphérique. De façon à éliminer le plus possible cette cause d'erreurs, le mélange de brome et de bromure, environ 20 g., n'est utilisé que pour la détermination d'un seul point de la courbe ; à chaque point correspond la mise en œuvre de nouvelles quantités de brome et de bromure de bore.

Le thermomètre employé au cours de ces mesures avait un zéro exact mais indiquait $-37^{\circ}5$ au lieu de $-38^{\circ}9$ (point de solidification du mercure). Les températures ont donc été corrigées :

$$T_{\text{exacte}} = \frac{38,9}{37,5} T_{\text{lue.}}$$

Une première série de mesures faites pour déterminer l'allure générale de la courbe nous a donné les résultats suivants, représentés sur le graphique par les points blancs :

BBr_3 o/o.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
T lue. .	-9	-13,5	-18,2	-23	-29,2	-37,5	-46	-57,5	-51,5
T exacte.	-9,3	-14	-18,9	-23,9	-30,3	-38,9	-47,6	-59,6	-53,5

De façon à déterminer le « liquidus » avec plus d'exactitude, nous

avons entrepris une seconde série de mesures faites avec le plus de précision possible. Nous avons obtenu les chiffres ci-dessous représentés sur le graphique par les points noirs :

BBr ₃ o/o	. .	6,5	16,2	25	34	45,2	54,2	60,5
T lue	. . .	- 8,5	- 12,8	- 16,5	- 21	- 26,2	- 32,5	- 37,5
T exacte	. .	- 8,8	- 13,3	- 17,1	- 21,8	- 27,2	- 33,7	- 38,9
BBr ₃ o/o.	. .	64,5	70	77	80	82,5	85	91
T lue	. . .	- 40	- 46	- 53,8	- 58	- 57	- 55	- 51
T exacte	. .	- 41,5	- 47,6	- 55,8	- 60,1	- 59,1	- 57	- 53

La détermination du « solidus » rendue très délicate par la mauvaise conductibilité du solide n'a pu être effectuée que pour les valeurs suivantes :

BBr ₃ o/o	. . .	71	79	87,5	90,5
T lue		- 58	- 58,2	- 58,2	- 57
T exacte	. . .	- 60,2	- 60,4	- 60,4	- 58,2

De plus nous avons trouvé comme points de solidification du brome et du bromure de bore les valeurs suivantes :

	Br	BBr ₃
T lue	 - 5,5	- 45,8
T exacte	. . . - 5,7	- 47,5

Notons que Stock et Kuss (22) ont indiqué comme point de fusion du bromure de bore — 42,5 puis — 46 et que le point de fusion généralement admis pour le brome est — 7,3 (21). La différence observée pour le point de fusion du brome confirme que la distillation fractionnée ne permet pas d'éliminer de ce corps le chlore et les matières organiques qu'il renferme. Seule une laborieuse purification chimique, difficile à effectuer sur des quantités aussi importantes que celles que nous avons utilisées, permet d'obtenir du brome pur.

La courbe obtenue à partir des chiffres précédents semble montrer que le brome et le bore ne peuvent pas donner dans ces limites de température d'autre composé que Br₃B. De plus ces deux corps donnent un eutectique à 80 o/o de bromure de bore et fondant à — 60° C (fig. 6).

Ceci est à rapprocher du graphique déjà obtenu au laboratoire de M. Hackspill (39) relativement au système chlore-chlorure de bore : formation d'un eutectique à 65,5 o/o de chlorure de bore fondant à — 135°4. Nous n'avons pu trouver aucun rapport numérique entre la composition de ces deux eutectiques.

Bien que les concentrations soient beaucoup trop élevées pour qu'on puisse leur appliquer avec rigueur la loi de Raoult nous avons jugé intéressant de calculer approximativement les constantes cryoscopiques du brome et du bromure de bore à partir des chiffres obtenus ci-dessus.

En considérant les mélanges à 6,5 ; 10 ; 16,2 ; 20 et 25 o/o de brome nous trouvons comme valeurs de la constante cryoscopique du brome : 112 ; 81 ; 99 ; 83 ; 86. En extrapolant pour une concentration nulle en bromure de bore on trouve pour constante cryoscopique du brome une valeur voisine de 99, ceci en admettant que le bromure de bore dissous dans le brome s'y trouve à l'état de molécules Br_3B . Les chiffres déjà indiqués pour cette constante varient de 83 à 97 (57).

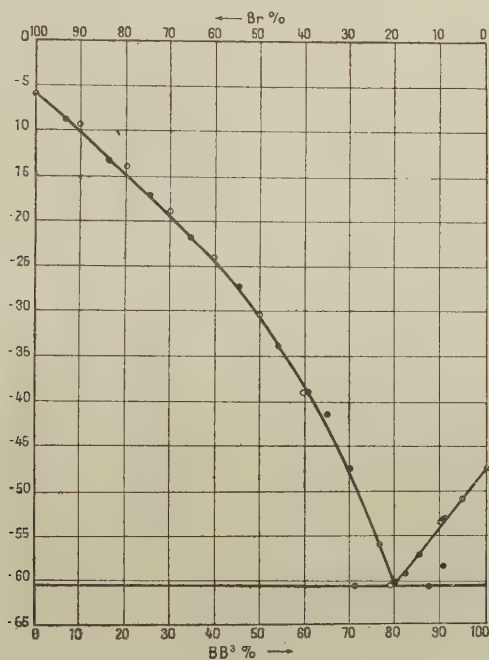


Fig. 6.

Le bromure de bore dissous dans le brome est donc bien à l'état de Br_3B ce qui confirme les indications données par Stock et Kuss (58) et Sainte-Claire Deville (59) relative au comportement du bromure de bore en solution.

De même en considérant les mélanges à 95 ; 91 ; 90 ; 85 ; 82,5 et 80 o/o de bromure de bore nous trouvons comme valeurs de la constante cryoscopique du bromure de bore : 97 ; 89 ; 86 ; 86 ; 88. En extrapolant pour le bromure pur, nous trouvons une valeur voisine de 95, cette constante n'ayant jamais été publiée.

(Nous utilisons pour ces calculs la formule $dT = K.C$, dT étant l'abaissement du point de congélation, K la constante cryoscopique et C le nombre de molécules dissoutes dans 1 000 g. de solvant.)

D. — RÉDUCTION DES HALOGÉNURES DE BORE PAR L'HYDROGÈNE
DANS L'ARC ÉLECTRIQUE

a) *Chlorure et bromure de bore.* — Cette réduction déjà utilisée avec le chlorure par Hackspill et Stieber (6) (8) pour préparer du bore cristallisé a été effectuée dans l'appareil dont le schéma est donné ci-dessous (fig. 7).

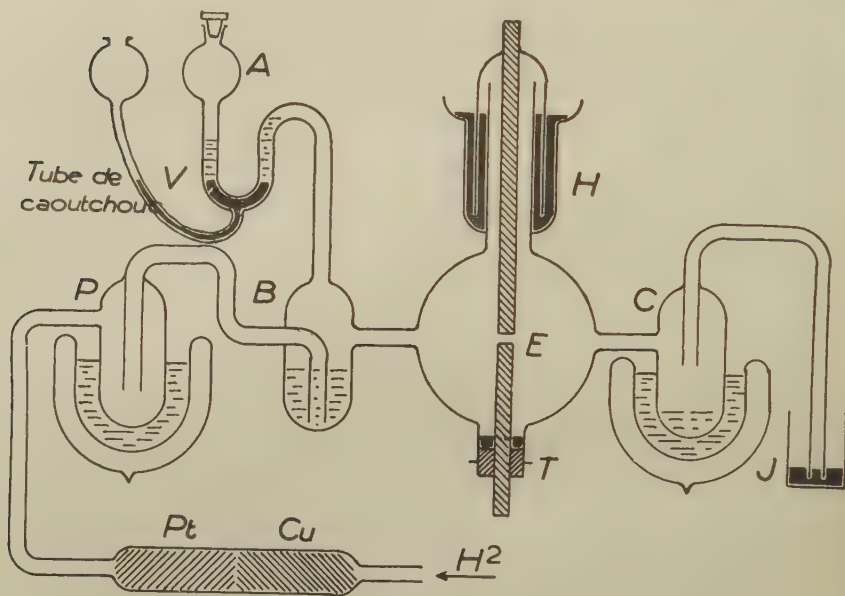


Fig. 7.

L'hydrogène fourni par une bouteille est purifié par passage sur du cuivre très divisé et de la mousse de platine chauffés par une rampe à gaz. Il est séché par passage dans un piège à air liquide P et passe dans le barboteur B contenant soit du chlorure de bore (dont on diminue par refroidissement la tension de vapeur), soit du bromure de bore (dont on augmente la tension de vapeur par chauffage à 40° ou 50°). Ce barboteur est rempli au moyen d'une vanne à mercure V et d'une ampoule A (barboteur, vanne et ampoule doivent, lorsqu'il s'agit de chlorure, être refroidis avant remplissage).

Le mélange d'hydrogène et de vapeur d'halogénure de bore pénètre dans le ballon où l'arc jaillit entre deux électrodes E . L'une de ces électrodes est mobile grâce à un joint de mercure H , l'autre est fixée par un bouchon de caoutchouc T recouvert de mercure.

Après condensation en C de l'excès d'halogénure, l'hydrogène et l'hydracide produit par la réaction sont évacués à travers un joint de mercure J.

Après quelques essais préliminaires, nous avons décidé d'utiliser des électrodes de tungstène qui restent absolument inaltérées. Des électrodes de cuivre ou d'argent, métaux qui ne se combinent pas au bore (60) (8), sont, même refroidies par circulation d'eau, attaquées très rapidement par l'atmosphère du ballon.

Nous avons utilisé, sauf indication contraire, l'arc haute fréquence fourni par un appareil de Baudoin (5 A, 110 V, 50 périodes au primaire ; au secondaire : 1 000 à 3 000 V, 600 étincelles par seconde, fréquence de chaque étincelle 450 000, puissance dissipée environ 200 W).

Nous avons montré que, suivant le diamètre des électrodes utilisées, il est possible d'obtenir dans ces conditions deux produits : soit, sur les électrodes, des baguettes de bore cristallisé, soit, sur les parois du ballon, une poussière de bore cristallisé très divisé et donnant dans l'eau une suspension colloïdale. C'est cette poussière de bore que, pour simplifier, nous désignerons dans ce qui suit par « bore colloïdal » (40).

Avec des électrodes de faible diamètre (0,7 mm.) porté au rouge blanc sous l'action de l'arc, on constate un dépôt assez rapide de bore à l'extrémité de chaque électrode. Il suffit de déplacer lentement les électrodes l'une par rapport à l'autre pour obtenir des baguettes assez régulières de 2 à 3 mm. de diamètre et constituées par du bore cristallisé. Le fort échauffement de l'appareil de Baudoin après deux ou trois heures de marche nous a obligé à limiter la longueur de ces baguettes à 20 ou 25 mm. Après refroidissement des baguettes, le bore étant, à froid, mauvais conducteur de l'électricité (41), il n'est plus possible de faire jaillir l'arc. On ne constate dans ce cas qu'un très léger dépôt de bore colloïdal sur le ballon.

Avec des électrodes de 1,5 mm. de diamètre portées à moins haute température que les précédentes, on obtient un dépôt assez abondant de bore colloïdal sur les parois du ballon, et formation, sur les électrodes, de petits morceaux de bore cristallisé qui n'adhèrent pas aux électrodes et sont « soufflés » par l'arc dès qu'ils atteignent 1 ou 2 mm³.

Par contre en opérant avec des électrodes de 6 mm. de diamètre qui restent à basse température, on n'obtient pas, ou pratiquement pas, de bore cristallisé, mais uniquement un dépôt de bore colloïdal sur le ballon. Dans ce cas, avec du bromure de bore, le rendement en bore colloïdal est de l'ordre de 30 o/o.

Ces différences proviennent sans doute du fait que, lorsque les électrodes sont à haute température, il se forme à leur extrémité portée au rouge, du borure de tungstène qui sert de ciment entre

le bore et le tungstène, ciment qui ne se forme pas si les électrodes restent à basse température.

Avec des électrodes de 2 mm. de diamètre portées au rouge et une fréquence de 10^6 fournie par un oscillateur à lampes de grande puissance, nous avons obtenu du bore colloïdal et de petits morceaux de bore cristallisé.

Etant données les dimensions de notre appareil (ballon en Pyrex de 2 litres), il ne nous a pas été possible d'effectuer la réduction du bromure de bore par l'hydrogène dans un arc en courant continu. Dans l'hydrogène sous 110 V cet arc ne semble stable que pour 3 ou 4 A, intensité inadmissible dans notre ballon.

Il n'a pas non plus été possible même en utilisant une étincelle pilote haute fréquence, d'obtenir en courant alternatif 50 périodes, 220 V un arc stable de faible puissance. Par contre sous 8000 ou 10 000 V, 50 périodes et quelques milliampères, nous avons obtenu, avec des électrodes de 6 mm. de diamètre, du bore cristallisé et pas de bore colloïdal. Dans ce cas les électrodes étaient portées à l'incandescence.

La formation de bore cristallisé et de bore colloïdal est donc fonction de la température des électrodes. Nous pensons que la fréquence de l'arc est un facteur secondaire dans cette question. Nous n'avons cependant réussi à obtenir des baguettes de bore qu'avec l'appareil de Baudoin et les électrodes de 0,7 mm. de diamètre, n'obtenant dans les autres cas que de très petits morceaux ou des morceaux informes de bore cristallisé. Nous pensons du reste en utilisant un appareil électrique plus puissant obtenir des baguettes de bore de grandes dimensions.

Par action de l'effluve, difficile, comme l'arc, à produire dans l'hydrogène à cause de la grande conductibilité thermique de ce gaz, le bromure de bore ne semble pas réagir avec l'hydrogène.

Par examen spectrographique avec des charbons du type courant (Star Carbone Lorraine) du bore obtenu à partir du chlorure ou du bromure de bore purs, il n'est possible de déceler, outre le bore, que des traces infimes de silicium. Après avoir estimé d'après ce spectre, que la teneur en silicium était probablement de l'ordre de cent-millième, M. Bardet a bien voulu prendre lui-même un cliché avec ce produit en utilisant des charbons spéciaux absolument exempts de silicium. Il évalue alors la teneur en silicium de notre bore à une quantité comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} .

Le bore cristallisé possède le diagramme de rayons X déjà signalé par Hackspill, Stieber et Hocard (6) et caractérisé par un nombre assez important de raies (30 environ) dont certaines sont très faibles. Ce produit n'a aucun rapport avec le « bore adamantin » et le « bore graphitoïde », borures et borocarbures d'aluminium (42) que Deville et Wöhler (43) avaient pris pour des variétés allotropiques du bore pur.

Des essais de réduction analogues aux précédents effectués avec du chlorure ou du bromure de bore non purifiés par distillation conduisent à un produit contenant des quantités appréciables de silicium. Ceci montre que dans ces conditions on doit pouvoir réduire les chlorures ou les bromures de silicium, réactions au sujet desquelles on ne trouve, semble-t-il, aucune indication dans la littérature.

b) *Fluorure de bore.* — Dès 1862 Séguin (26) signale que sous l'influence de l'étincelle d'induction : « la décomposition du fluorure de bore mélangé d'hydrogène produit des gouttelettes liquides avec un léger dépôt noirâtre ».

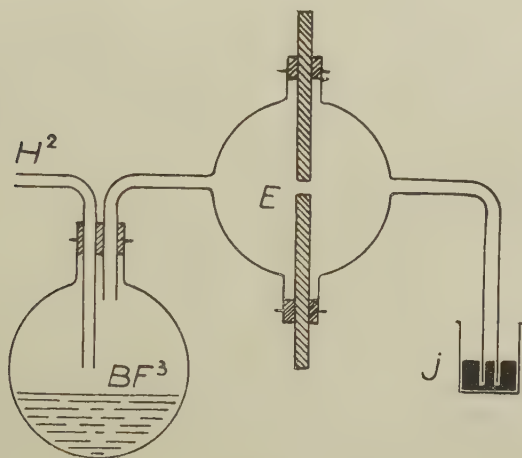


Fig. 8.

Nous avons effectué la réduction du fluorure de bore par l'hydrogène dans l'arc avec un appareil très simple dont le schéma est donné ci-dessus. Le fluorure de bore préparé, comme il a été dit, dans le ballon BF^3 est entraîné par un courant d'hydrogène sec et pur dans le ballon où jaillit l'arc entre les électrodes E. Les gaz sont évacués à travers le joint de mercure J (fig. 8).

En utilisant l'appareil de Baudoin nous n'obtenons aucun dépôt de bore sur des électrodes de tungstène de 0,7 ou 1,5 mm. de diamètre ; par contre nous obtenons la formation de très petits morceaux de bore cristallisé avec des électrodes de 6 mm. de diamètre. Quel que soit le diamètre des électrodes, il se forme sur les parois du ballon un dépôt très peu abondant de bore qui, avec l'eau, ne donne pas de suspension colloïdale.

Ces résultats sont donc différents de ceux obtenus avec le chlorure et le bromure de bore,

Un examen spectrographique du bore ainsi préparé montre qu'il contient des quantités notables de silicium. Ceci ne nous a pas encouragés à poursuivre ces essais mais nous fait mettre en doute l'indication de Moissan (44) selon laquelle le fluorure de silicium ne serait pas réduit par l'hydrogène sous l'influence de l'étincelle d'induction.

E) BORE COLLOÏDAL

Deville et Wöhler (23) ont préparé par action du sodium sur l'acide borique un « bore léger » qui passe au travers des filtres et reste très longtemps en suspension dans l'eau. Par la suite Moissan (1) montre que ce produit ne contient que 50 o/o de bore et est constitué presque uniquement par du borure de sodium. D'autre part Binet du Jassonniex (7) signale que, lors de la purification du bore préparé par la méthode de Moissan, on obtient des particules très fines passant au travers des filtres et pouvant rester quelques jours en suspension dans l'eau, ce que nous avons signalé à propos de la préparation du bore amorphe (p. 4).

Reprise à l'eau distillée la poussière de bore déposée sur les parois du ballon lors de la réduction du chlorure ou du bromure de bore fournit une suspension colloïdale extrêmement stable qui ne s'est pas modifiée après plusieurs mois.

Pour une concentration de 2 à 3 g. de bore au litre cette suspension est de couleur brun-noir et est parfaitement opaque; elle est au contraire transparente et colorée en jaune pour des concentrations plus faibles.

Le sol est résoluble à l'ultramicroscope où il montre un mouvement brownien très net. Examiné à une lumière puissante il permet d'observer l'effet Tyndall; nous n'avons remarqué aucun phénomène de fluorescence.

Sous l'action du champ électrique il y a cataphorèse: les micelles se déplacent de la cathode vers l'anode; elles sont donc, du moins à pH 6, chargées négativement.

Le sol a une réaction légèrement acide (pH environ 6) due aux acides borique et bromhydrique ou chlorhydrique provenant lors de la mise en suspension dans l'eau, de l'hydrolyse des vapeurs d'halogénure de bore adsorbées par le bore colloïdal. Ces acides sont décelables dans le liquide intermicellaire par réaction sur le nitrate d'argent et le papier au curcuma.

Le colloïde est très stable, la floculation ne se produisant ni par une ébullition de quelques minutes ni par congélation. Il flocule sous l'action des électrolytes, les métaux ayant un pouvoir floculant d'autant plus grand que leur valence est plus élevée. En milieu chlorhydrique, sulfurique ou nitrique la floculation se produit pour un pH

d'environ 2; elle se produit en milieu alcalin (soude, potasse ou ammoniacque) pour un pH d'environ 10; la stabilité en présence d'ammoniacque semble particulièrement grande. Le sol floccule également par action de l'alcool éthylique et de l'acétone. Sa stabilité dépend donc et du degré d'hydratation des micelles et de leur charge électrique. Il y a également floculation après agitation du sol avec le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou l'éther.

Le résidu obtenu en évaporant la solution sous vide à la température ordinaire se peptise à nouveau si la dessiccation n'a pas été trop poussée, la peptisation n'ayant plus lieu si la dessiccation à froid a été parfaite ou si le sol a été évaporé au bain-marie. Un examen spectrographique de ce résidu ne permet, outre le bore, de mettre en évidence que des traces très faibles de silicium, sans doute du même ordre que celles contenues dans le bore cristallisé.

Par ultracentrifugation à 100 000 tours par minute, on obtient au bout de très peu de temps un léger dépôt dont le volume augmente si l'on poursuit l'opération. Cependant après une heure de traitement la solution restante est encore très nettement colloïdale. Ceci semble indiquer qu'il existe des micelles de grosseurs très différentes; nous n'avons donc pas essayé de déterminer leur grosseur par numération et dosage.

Le spectre de rayons X donné par le résidu obtenu en évaporant le colloïde sous vide montre une structure cristalline extrêmement fine caractérisée par 12 raies qui coïncident avec celles du bore cristallisé.

Signalons enfin que la suspension du bore colloïdal réagit à froid sur l'acide nitrique, l'eau oxygénée, le permanganate de potasse et le nitrate d'argent. Elle est sans action sur l'hydrogène naissant et ne réagit pas sur l'acide fluorhydrique ou l'acide iodhydrique bouillants. Moissan (32) a signalé que, même à 1200° son bore, plus pur que celui de Deville et Wöhler, ne réagit pas avec l'acide iodhydrique.

F) POINT DE FUSION DU BORE (71)

Sans doute à cause des difficultés que présentent les manipulations, un très petit nombre d'auteurs ont cherché à déterminer le point de fusion du bore.

En 1909 Weintraub ne détermine pas mais situe le point de fusion du bore entre 2 000 et 2 500° C, plus près, dit-il, de 2 500 que de 2 000. Il ne donne que fort peu de détails sur son travail, mais indique cependant (45) qu'il opère sur du bore pur, fondu, chauffé dans un four à arc au mercure, la température étant mesurée par la brillance de la surface du bore.

Le bore était préparé par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène dans l'arc électrique.

En 1914 Tiede et Birnbrauer (46) utilisant un four à rayons cathodiques donnent des chiffres s'échelonnant de 2 190 à 2 230° et indiquent 2 200° C, valeur moyenne, comme point de fusion du bore. Ils se servent d'un pyromètre à filament disparaissant et emploient du bore de Moissan purifié par chauffage dans le vide.

En 1919 le Bureau of Standards de Washington (47) indique l'intervalle 2 200°-2 500° sans spécifier l'origine de ces chiffres ni même dire s'ils résultent d'un nouveau travail expérimental.

La même année Gürtler et Pirani donnent 2 400°. Nous n'avons pu malheureusement consulter leur mémoire, introuvable, semble-t-il, dans les bibliothèques françaises, et n'avons de ce fait aucune indication sur leur travail (48).

En 1925, Kahlenberg donne 2 200°-2 250° comme valeur probable. Il situe le point de fusion du bore, en utilisant le chalumeau oxydrique, entre celui de l'alumine (2 020°) et celui de l'iridium (2 290°). Il ne donne dans son mémoire aucun détail expérimental (49).

Dans leur ensemble ces chiffres s'étagent donc entre 2 000 et 2 500° C et peuvent être rangés en deux groupes, les uns vers 2 200°, les autres vers 2 400°.

Il faut adresser deux critiques à ces déterminations :

1° Les chiffres indiqués (sauf ceux de Kahlenberg) semblent être des températures de brillance et non des températures réelles, les visées étant faites sur la surface du bore dont le pouvoir émissif est inconnu.

2° Le bore utilisé pour ces mesures (sauf celui de Weintraub) est d'une pureté douteuse. Il faut remarquer, il est vrai, que presque tous ces chiffres ont été publiés à la suite d'une étude générale visant à la détermination des points de fusion d'une série de corps réfractaires. Les auteurs n'ont donc pas pu entreprendre, à cette occasion, la préparation trop longue et trop délicate de bore pur.

Le chalumeau à hydrogène atomique nous a semblé le plus propre à effectuer cette détermination, puisqu'il permet d'opérer en atmosphère neutre vis-à-vis du bore et qu'il assure le départ des vapeurs opaques, très importantes, émises par le bore dès 1 000° (41) (45) et qui, dans le vide, sont capables, au dire de Hackspill, d'empêcher tout pointé pyrométrique.

Nous avons tout d'abord cherché à chauffer une baguette de bore tenue dans une griffe de tungstène en la plaçant directement dans la flamme du chalumeau à hydrogène atomique. Même en réglant la distance de l'échantillon au « dard », le bore fond en surface de façon très rapide. Le petit trou percé dans l'échantillon et destiné à servir de « corps noir » se bouche avant même que la température de la baguette soit uniforme puisque la brillance de ce trou reste, jusqu'à son obstruction, inférieure à celle de la surface.

De façon à réduire la vitesse de chauffe nous avons alors placé le

bore sur un bloc réfractaire, chauffé à l'hydrogène atomique, bloc constitué par de la magnésie, du nitrure ou du phosphate de bore, de la zircone ou de la thorine.

La magnésie, le nitrure et surtout le phosphate de bore sont détruits trop rapidement par l'hydrogène atomique pour permettre des mesures. Les pastilles utilisées d'environ 2 mm. d'épaisseur et préparées par compression à la presse hydraulique se trouvent au point d'impact du dard. En passant signalons que nous avons observé avec le nitrure de bore à chaud une belle luminescence bleu-vert dont l'origine est encore controversée (50).

La zircone et la thorine, qui se percent moins rapidement, et qui semblent ne pas encore réagir sur le bore vers 2000°, ne permettent pas, sans doute à cause d'une faible conductibilité thermique, d'élever suffisamment la température de l'échantillon de bore posé à leur surface.

Nous avons en définitive opéré avec un bloc de tungstène constitué par une tige de section rectangulaire (6/3 mm.) de 10 cm. de long disposée horizontalement. Le montage est indiqué par la figure ci-contre (fig. 9). Pour faciliter les réglages le bloc et le chalumeau sont fixés sur un support à crémaillère.



Fig. 9.

La grande conductibilité thermique du tungstène assure un chauffage uniforme et le point de fusion élevé du métal permet sans inconvénient d'approcher le dard à 5 à 6 mm. de la surface inférieure du bloc.

Nous avons vérifié par spectrographie qu'un échantillon de bore chauffé vers 2000° sur ce bloc ne contenait pas de tungstène. Ceci n'a rien de surprenant puisque Langmuir (51) a indiqué que, dans le vide, à 2000° K, la vitesse d'évaporation du tungstène est de $2,32 \cdot 10^{-14}$ g/cm² sec.

La détermination du point de fusion se fait en mesurant au moyen d'un pyromètre, la température du bloc de tungstène lors de la fusion du bore. Le pyromètre utilisé est un pyromètre à disparition de filament et à coin absorbant dont la lampe tare placée dans un pont de Wheatstone est alimentée sous courant constant (61). Nous avons employé un appareil mis aimablement à notre disposition par M. Ribaud.

Nous avons déterminé la température du bloc de tungstène en mesurant sa température de brillance puis, connaissant le pouvoir émissif de ce métal, en corrigeant cette température de brillance pour obtenir la température réelle (52).

En opérant sur des échantillons de quelques millimètres cubes de

bore pur cristallisé, nous avons obtenu les chiffres suivants (lectures au pyromètre 58 à 69) :

Température de brillance en ° C	Correction de pouvoir émissif	Température réelle en ° C
2 028	212	2 240 maximum
1 904	195	2 099
1 985	205	2 190
1 828	185	2 013
1 846	187	2 033
1 810	182	1 992 minimum
1 914	197	2 111
1 865	190	2 055
1 904	195	2 099
1 923	198	2 121
1 855	189	2 044

L'échantillon lors de la fusion s'affaisse sur le bloc puis disparaît très rapidement tant par évaporation que par dissolution dans le tungstène.

Encouragé par ces résultats, nous avons cherché à éliminer la cause d'erreur due à la correction de pouvoir émissif en pointant un petit trou de 3 mm. de diamètre et de 3 mm. de profondeur percé dans le bloc de tungstène (le pyromètre indique alors directement la température de fusion). Par malheur ce trou extrêmement difficile à usiner s'est bouché dès la première chauffe.

Nous avons donc cherché à connaître le sens et la grandeur de l'erreur commise sur les chiffres précédents en déterminant dans des conditions identiques les points de fusion du platine ($1\,773^{\circ}\text{C} \pm 1$) et de l'iridium ($2\,454^{\circ}\text{C} \pm 3$) (52), points situés de part et d'autre du point de fusion du bore.

Corrections faites en tenant compte du pouvoir émissif du tungstène, nous trouvons pour le platine des chiffres situés entre $1\,836^{\circ}$ et $1\,977^{\circ}\text{C}$ (lectures au pyromètre 50 à 57), pour l'iridium des valeurs comprises entre $2\,434^{\circ}$ et $2\,747^{\circ}\text{C}$ (lectures au pyromètre 75 à 84). Ceci montre que, le bloc transmettant mal la chaleur à l'échantillon, la température du bloc de tungstène peut être supérieure à celle du produit posé à sa surface; dans le cas le plus défavorable cette différence atteint presque $300^{\circ}(\text{Ir})$.

De façon à n'avoir à tenir compte ni du pouvoir émissif du tungstène ni des différences de température existant entre le bloc et l'échantillon, nous avons tracé à partir des chiffres obtenus avec le platine et l'iridium les courbes d'étalonnage du pyromètre : températures exactes en ° C — divisions maxima lues sur le pyromètre ; températures exactes — divisions minima lues sur le pyromètre. Nous admettons

alors que les différences de température entre le bloc et l'échantillon restent comparables à elles-mêmes au cours de l'ensemble de nos mesures, hypothèse que semblent autoriser les chiffres trouvés avec le platine et l'iridium.

A partir de ces courbes nous obtenons pour point de fusion du bore (lectures au pyromètre 58 à 69) des chiffres situés entre 2 000° et 2 075° C. Nous donnons en définitive pour point de fusion du bore 2 075° C avec une erreur ne dépassant sans doute pas 50° (8).

La dispersion des lectures faites au pyromètre tant pour le bore que pour le platine et l'iridium s'explique par la rapidité avec laquelle doivent se faire les pointés : nous n'avons pu en effet parvenir à fondre au cours de ce travail aucun échantillon en plus d'une minute.

Dans l'espoir de retrouver ce chiffre par une autre méthode nous avons essayé sans succès d'opérer de diverses façons :

a) Fusion du bore sur un bain de cuivre fondu dans une atmosphère d'hydrogène. On sait en effet (7) que le bore et le cuivre ne se combinent pas. Le chauffage du cuivre contenu dans un creuset de silice se faisait au chalumeau oxyacétylénique. Cependant avant d'atteindre le point de fusion du bore, fusion que nous n'avons pu réaliser, le cuivre émet d'abondantes vapeurs capables sans doute de fausser les mesures.

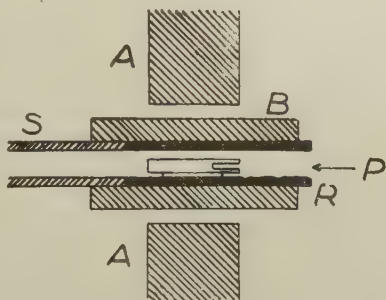


Fig. 10.

b) Fusion du bore dans un four à arc adapté aux dimensions de nos échantillons de bore et dont le schéma est donné ci-dessus (fig. 10). Deux électrodes de graphite A de 4 cm. de diamètre sont reliées à un transformateur donnant 200 A. Un arc jaillit entre chacune de ces électrodes et un cylindre de graphite B, maintenu par un tube de silice S et doublé intérieurement d'un tube réfractaire R (chaux, magnésie ou zircon). On se heurte cependant dès 2 000°, malgré le courant d'hydrogène qui traverse l'appareil, à la réduction rapide des réfractaires par le graphite, et à la contamination de l'échantillon par des vapeurs provenant soit des réfractaires, soit des produits de leur décomposition, soit du graphite.

RÉSUMÉ

En résumé nous avons au cours de ce travail obtenu les résultats ou établi les faits suivants :

Bore :

- Légers perfectionnements à la préparation du bore amorphe.
- Non-réaction du bore sur le brome bouillant en présence de divers catalyseurs.
- Réduction au choc, avec ou sans explosion, de divers composés par le bore, et de l'acide borique par les alcalins.
- Cristallisation du bore amorphe par fusion.
- Préparation du bore cristallisé et d'un corps nouveau le bore colloïdal chimiquement purs.
- Etude des propriétés physico-chimiques de la suspension de bore colloïdal.
- Détermination du point de fusion du bore et à cet effet réalisation très simple, au laboratoire, de l'arc à hydrogène atomique.

Halogénures de bore :

- Séparation rapide du brome en excès dans le bromure de bore.
 - Obtention de chlorure et de bromure de bore spectrographiquement purs.
 - Confirmation de la solubilité du bromure de bore dans divers solvants.
 - Non-conductibilité des solutions de chlorure et de bromure de bore dans le brome.
 - Détermination du point de fusion, du point d'ébullition et de la constante cryoscopique du bromure de bore.
 - Etude cryoscopique du système brome-bromure de bore.
 - Réactions du chlorure et du bromure de bore sur divers corps, en particulier sur le chlorure de soufre et les alcalins; non-réaction du bromure de bore sur le magnésium, et du chlorure de bore sur l'acide bromhydrique.
 - Etude de la réduction par l'hydrogène dans l'arc, du fluorure, du chlorure et du bromure de bore.
-

BIBLIOGRAPHIE

On a adopté ici les abréviations utilisées dans le *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*.

- (1) MOISSAN. — *C. r.*, **114** (1892), 392; *Ann. Chim.*, **6** (1895), 296.
- (2) MOISSAN. — *C. r.*, **114** (1892), 619.
- (3) DAVY. — *Phil. Trans.*, **102** (1812), 365.
- (4) MOISSAN. — *C. r.*, **139** (1904), 711; *Ann. Chim.*, **8** (1906), 87.
- (5) RUFF et ALBERT. — *Ber.*, **38** (1905), 53.
- (6) HACKSPILL, STIEBER et HOCARD. — *C. r.*, **493** (1931), 776.
- (7) BINET du JASSONNIEX. — *Thèse Paris* (1909).
- (8) STIEBER. — *Thèse Paris* (1933).
- (9) WEINTRAUB. — *Trans. Am. electrochem. Soc.*, **16** (1909), 167.
STOCK et HOLL. — *Ber.*, **41** (1908), 2099.
- (10) MOISSAN. — *C. r.*, **114** (1892), 617; *Ann. Chim.*, **6** (1895), 296.
WOHLER et DEVILLE. — *Ann. Chim.*, **52** (1858), 89; *C. r.*, **45** (1857), 888;
Lieb. Ann., **105** (1858), 73.
TARBLE. — *C. r.*, **116** (1893), 1521.
GAUTHIER. — *C. r.*, **129** (1899), 372.
ABRAHALL. — *J. Chem. Soc.*, **61** (1892), 656.
- (11) GAUTHIER. — *C. r.*, **129** (1899), 678; *Ann. Chim.*, **18** (1899), 352.
BERTHELOT. — *Ann. Chim.*, **15** (1872), 216.
- (12) HACKSPILL. — *Bl. Soc. Chim.*, **27** (1920), 254.
- (13) MEYER et ZAPFNER. — *Ber.*, **54** (1921), 551.
STOCK et KUSS. — *Ber.*, **47** (1914), 3113.
- (14) TROOST et HAUTEFEUILLE. — *C. r.*, **75** (1872), 1819.
- (15) STOCK et POPPENBERG. — *Ber.*, **34** (1901), 399.
JOHNSON. — *J. phys. Chem.*, **16** (1912), 1.
- (16) DEVILLE et WOHLER. — *Ann. Chim.*, **52** (1858), 89.
GAUTHIER. — *C. r.*, **129** (1899), 679.
MICHAELIS et RICHTER. — *Lieb. Ann.*, **315** (1901), 29.
GUSTAVSON. — *Ann. Chim.*, **2** (1874), 206.
VON BARTAL. — *Lieb. Ann.*, **345** (1906), 340.
- (17) GUSTAVSON. — *Ber.*, **6** (1873), 10.
- (18) DUMAS. — *Ann. Chim.*, **33** (1826), 379.
- (19) STOCK. — *Ber.*, **49** (1916), 108.
- (20) BÖSEKEN. — *Akad. Amsterdam Versl.*, **31** (1923), 601.
- (21) PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, **1** (1931), 585, Paris.
- (22) STOCK et KUSS. — *Ber.*, **47** (1914), 3114; *Ber.*, **56** (1923), 1466.
STOCK. — *Ber.*, **34** (1901), 950.
- (23) DEVILLE et WOHLER. — *Ann. Chim.*, **52** (1858), 63.
- (24) PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, **5** (1932), 404, Paris.
- (25) MOISSAN. — *Ann. Chim.*, **6** (1895), 312.
- (26) SÉGUIN. — *C. r.*, **54** (1862), 934.
- (27) STOCK et PRIESS. — *Ber.*, **47** (1914), 3109.
STOCK et KUSS. — *Ber.*, **56** (1923), 1463.

- (28) GATTERMANN. — *Ber.*, **22** (1889), 195.
GAUTHIER. — *C. r.*, **139** (1899), 678; *Ann. Chim.*, **18** (1899), 352.
BERZELIUS. — *Pogg. Ann.*, **2** (1824), 147.
- (29) MEYER et KERSTEIN. — *Ber.*, **147** (1914), 1043.
HONIGSCHMID. — *Ber.*, **56** (1923), 49.
BAXTER. — *Pr. Am. Acad.*, **59** (1923), 21.
- (30) MICHAELIS et RICHTER. — *Lieb. Ann.*, **315** (1901), 26.
- (31) STOCK et KUSS. — *Ber.*, **47** (1914), 3113.
MEYER et ZAPPNER. — *Ber.*, **54** (1921), 551.
- (32) MOISSAN. — *C. r.*, **112** (1891), 717; **113** (1891), 674; **114** (1892), 623; *Ann. Chim.*, **6** (1895), 318.
- (33) VOGEL. — *Z. Ch.*, **6** (1870), 125.
- (34) WOHLER. — *Lieb. Ann.*, **74** (1850), 71.
TOMASCHKE. — *Z. anorg. Ch.*, **147** (1925), 114.
- (35) PLOTNIKOW et KUDRA. — *Z. phys. Ch.*, **145** (1929), 256; **48** (1904), 220.
- (36) PLOTNIKOW. — *Z. phys. Ch.*, **138** (1929), 235.
- (37) CUEILLERON. — *Bl. Soc. chim.* (1944).
- (38) VOURZANOS. — *Z. anorg. Ch.*, **81** (1913), 368.
- (39) GRAFF. — *Thèse Strasbourg* (1934).
- (40) HACKSPILL et CUEILLERON. — *C. r.* (1944).
- (41) WEINTRAUB. — *J. ind. eng. Chem.*, **5** (1913), 112; **3** (1911), 300.
- (42) FUNK. — *Z. anorg. Ch.*, **142** (1925), 269.
BLITZ. — *Ber.*, **41** (1908), 2634.
HAMPE. — *Lieb. Ann.*, **183** (1876), 75.
- (43) DEVILLE et WOHLER. — *Ann. Chim.*, **52** (1857), 63; *Lieb. Ann.*, **105** (1857), 67.
- (44) MOISSAN. — *Ann. Chim.*, **12** (1887), 472.
- (45) WEINTRAUB. — *Trans. Am. electrochem. Soc.*, **16** (1909), 165; *J. ind. eng. Chem.*, **3** (1911), 299; — *J. Am. Soc.*, **37** (1915), 1646.
- (46) TIEDE et BIRNBAUER. — *Z. anorg. Ch.*, **87** (1914), 143.
- (47) BUREAU OF STANDARDS. — Circular n° 35, 4^e édit. (1919), Washington.
- (48) GUERTLER et PIRANI. — *Z. Metallk.*, **41** (1919), 3.
- (49) KAHLENBERG. — *Trans. Am. electrochem. Soc.*, **47** (1925), 23.
- (50) PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, **4** (1933), 611, Paris.
- (51) LANGMUIR. — *Phys. Z.*, **14** (1913), 1273.
- (52) RIBAUD. — *Mesure des Températures* (1936), 129 et 216, Collin, Paris.
- (53) STOCK et KUSS. — *Ber.*, **47** (1914), 3113.
- (54) TARIBLE. — *C. r.*, **116** (1893), 1521; **132** (1901), 204.
- (55) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (1926), n° 13, « Bor », Leipzig.
- (56) KROLL. — *Z. anorg. Ch.*, **102** (1918), 2.
- (57) BECKMANN. — *Z. Anorg. Ch.*, **51** (1906), 96; *Z. phys. Ch.*, **46** (1903), 861; **65** (1909), 289.
- (58) STOCK et KUSS. — *Ber.*, **47** (1914), 3114.
- (59) DEVILLE et WOHLER. — *Ann. Chim.*, **52** (1858), 89.
- (60) GIBBELHAUSEN. — *Z. anorg. Ch.*, **91** (1915), 262.
- (61) RIBAUD. — *Revue d'Optique*, **5** (1926), 289.
- (62) GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Ann. Chim.*, **68** (1808), 169.
- (63) ANDRIEUX. — *Thèse Paris*, 1929.

- (64) DEVILLE et WOHLER. — *C. r.*, **43** (1856), 1088; **44** (1857), 342; *Ann. Chim.*, **52** (1858), 63; *Lieb. Ann.*, **101** (1857), 116 et 350; **105** (1858), 68.
- (65) WOHLER. — *Lieb. Ann.*, **141** (1867), 262.
- (66) HAMPE. — *Lieb. Ann.*, **183** (1876), 75; **184** (1876), 90.
JOLY. — *C. r.*, **97** (1883), 456.
BLITZ. — *Ber.*, **41** (1908), 2639; **43** (1910), 297 et 300.
WESTON et ELLIS. — *Trans. Faraday Soc.*, **3** (1907), 170.
FUNK. — *Z. anorg. Ch.*, **142** (1925), 269.
HONIGSCHMID. — *Monatsh.*, **28** (1907), 1107.
RAY. — *J. chem. Soc.*, **105** (1914), 2162.
KROLL. — *Z. anorg. Ch.*, **102** (1918), 19.
GATTERMANN. — *Ber.*, **22** (1889), 195.
- (67) BLITZ et WULFING. — *Ber.*, **41** (1908), 2634; **43** (1910), 297.
SELLA. — *Mem. Acad. Torino*, **17** (1858), 364 et 493.
- (68) WARTH. — *C. A.* (1923), 3116.
- (69) PARRAVANO et MAZETTI. — *Rec. Trav. chim.*, **42**, 821.
- (70) CUEILLERON. — *C. r.*, **217** (1943), 112.
- (71) CUEILLERON. — *C. r.*, 1944.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	1
HISTORIQUE	2
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Préparation des matières premières.</i>	
Préparation du bore amorphe.	3
Préparation du chlorure de bore.	4
Préparation du bromure de bore.	6
Préparation du fluorure de bore	9
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Quelques propriétés du bore et de ses composés.</i>	
Bore amorphe.	10
Bromure de bore.	11
Etude du système brome-bromure de bore	13
Réduction des halogénures de bore par l'hydrogène dans l'arc.	16
a) Chlorure de bromure de bore.	16
b) Fluorure de bore.	19
Bore colloïdal.	20
Point de fusion du bore.	21
RÉSUMÉ	25
BIBLIOGRAPHIE	27

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'hydrogène atomique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 juillet 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

